

REPUBLIC FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :

2 341 389

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

⑫

N° 77 04530

⑤④ Procédé de production de poudres de produits céramiques, métalliques ou similaires par arc au plasma.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.²). B 22 F 9/00; H 05 H 1/26.

②② Date de dépôt 17 février 1977, à 15 h 26 mn.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Italie le 17 février 1976, n. 20.241 A/76, au nom de la demanderesse.*

④① Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 37 du 16-9-1977.

⑦① Déposant : Société dite : MONTEDISON S.P.A., résidant en Italie.

⑦② Invention de : Giancarlo Perugini et Enzo Marcaccioli.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne un procédé électro-thermique de préparation de poudres de carbures ou de nitrures ou métallocéramiques (cermet) dans un four à arc au plasma, avec une fonction d'anode sans refroidissement dissipateur.

- 5 Il est connu que dans des conditions identiques de contenu énergétique (enthalpie), un plasma produit par un gaz qui est monoatomique dans des conditions normales (gaz rare ou noble) est à une température qui est de loin supérieure à celle d'un plasma produit par un gaz consistant en des molécules biatomiques (gaz ordinaires). En fait, à 80 kcal/mole la température moyenne du plasma d'hydrogène est 3 880°K tandis que la température moyenne du plasma d'argon est 11 000°K.

- 15 Dans les dispositifs générateurs de plasma avec des électrodes non consommables, le fonctionnement continu est assuré par un refroidissement puissant appliqué aux électrodes elles-mêmes. Dans les dispositifs à arc en courant continu, l'électrode positive, ou anode, est celle qui reçoit le faisceau d'électrons de l'arc au plasma ; en raison de la très haute température développée, ce dernier détermine dans la zone d'anode 20 qu'il rencontre des valeurs très élevées de densité d'énergie. Dans le but d'éviter la fusion, particulièrement de l'anode, un fort refroidissement est prévu, par exemple au moyen d'un circuit de réfrigération forcée, la plupart du temps par de l'eau.

- 25 Cette nécessité impose dans les générateurs de plasma des pertes d'énergie qui peuvent atteindre jusqu'à 50 % et davantage dans le cas de plasma de gaz rares, et 25 % et davantage dans le cas de plasma de gaz ordinaires, par rapport à l'énergie totale appliquée à l'arc au plasma.

- 30 En raison du phénomène de réassociation atomique qui régénère les molécules initiales, les plasmas de gaz non rares offrent une plus longue durée utile thermiquement tandis que, au contraire, les plasmas de gaz rares, et pour la raison opposée, présentent une décroissance thermique plus rapide.

- 35 Pour les applications à des réactions chimiques dont le pouvoir de réaction impose la fourniture de chaleur et de températures élevées, un intérêt particulier a été porté sur les plasmas de gaz ordinaires. Plus particulièrement, les plasmas d'hydrogène ont été expérimentés et utilisés dans des systèmes dans

lesquels, en plus des pertes mineures d'énergie et de la plus lente décroissance du niveau thermique, il est intéressant d'utiliser les propriétés réductrices de l'hydrogène vis-à-vis des substances réagissantes, comme dans le cas de la réaction entre

5 TiCl_4 et un hydrocarbure halogéné, comme par exemple CCl_4 , pour obtenir TiC .

Dans ces processus antérieurs, les tentatives faites pour utiliser des anodes en graphite ont échoué car, dans les plasmas d'argon, la haute température dans la zone d'impact de l'arc au

10 plasma entraîne une vaporisation du graphite tandis que, dans les plasmas d'hydrogène, il se produit une corrosion chimique du graphite en raison de la formation d'hydrocarbures.

Par conséquent, le réacteur au plasma généralement utilisé est un réacteur au plasma d'hydrogène avec des électrodes métalliques protégées par un circuit de refroidissement forcé par

15 de l'eau.

Dans le cas de produits qui sont plus difficiles à obtenir sur le plan thermodynamique, par exemple TiC , il arrive que la conversion des corps réagissants soit faible, avec une consommation spécifique élevée du gaz produisant le plasma, ainsi que

20 de l'énergie électrique nécessaire à l'arc au plasma, pour chaque kilogramme de produit obtenu.

En outre, les procédés antérieurs se caractérisent par une faible concentration du volume total des corps réagissants par rapport au volume total du système gazeux (gaz de formation du

25 plasma + gaz des corps réagissants injectés).

L'invention a donc pour but de proposer un procédé électrothermique perfectionné qui élimine les inconvénients et les limitations des procédés antérieurs.

30 Ce résultat est obtenu grâce au fait que les carbures préparés dans un plasma d'argon, sur le plan économique, conviennent mieux et possèdent de meilleures caractéristiques de résistance à l'oxydation à haute température que les carbures préparés dans un plasma d'hydrogène.

35 Il a en outre été remarqué qu'il était non seulement possible d'utiliser du graphite pour l'anode principale sans que cette dernière subisse d'usure par vaporisation ou sublimation dans un plasma d'argon, mais également que, malgré la très haute température du plasma d'argon, il était possible d'utili-

ser non seulement des anodes de graphite mais également des anodes de tungstène non refroidies sans que ces dernières subissent d dommages.

Tous ces avantages sont obtenus en pratique par un procédé à l'arc au plasma pour la production de poudres de différents produits chimiques, selon des réactions endothermiques, ce procédé consistant, selon l'invention, à réaliser dans un four avec une fonction d'anode sans refroidissement dissipateur, et en fonctionnement continu, les phases opérationnelles suivantes

qui consistent :

a) à former une masse fluïdo-dynamique chimiquement réactive avec une haute teneur calorique et une concentration élevée de substances réagissantes, par injection dans l'arc au plasma électronique d'un gaz rare, d'un ou plusieurs halogénures d'un ou plusieurs métaux ou d'un ou plusieurs métalloïdes qui passent par une buse d'étranglement-injection-mélange disposée dans un état d'isolement électrique ;

b) à condenser cette masse fluïdo-dynamique dans une anode principale en forme de buse sans système de refroidissement dissipateur ou forcé; et enfin

c) à injecter dans cette masse (condensée électroniquement) le reste d'un ou plusieurs corps réagissants, qui sont nécessaires pour réaliser la réaction chimique considérée.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir les résultats positifs précités grâce au fait que l'hydrogène, en tant que gaz de formation de plasma, est remplacé par un gaz rare comme par exemple de l'argon ou de l'hélium, de préférence de l'argon, et grâce en même temps à l'utilisation d'un four avec une fonction d'anode d'un type de celui décrit dans la demande de brevet en Italie N° 20242 du 17.02.1976 pour "Four à arc à plasma avec fonction d'anode sans refroidissement dissipateur, comme réacteur chimique pour hautes températures", dans lequel il est même possible d'utiliser du graphite comme matière anodique pour supporter la condensation électronique de l'arc au plasma.

En variante, il est possible d'utiliser un métal réfractaire tel que le tungstène, bien qu'en général la préférence soit donnée à l'utilisation du graphite dans les conditions opérationnelles du procédé selon l'invention.

Les avantages du procédé selon l'invention sont obtenus en opérant de manière à obtenir, en une première phase, un taux calorique élevé et une forte concentration des substances réactives d'un corps réagissant, en injectant un ou plusieurs halo-

génures de métaux ou de métalloïdes dans le plasma de gaz rare, de manière à obtenir une masse fluïdo-dynamique réagissant chimiquement. Dans une seconde phase, après avoir réalisé la condensation électronique correspondante de l'arc à l'intérieur
5 d'une anode principale en forme de buse, un ou plusieurs corps réagissants sont injectés sur cette masse pour obtenir la réaction chimique considérée.

Le procédé est mis en oeuvre en pratique en l'absence de l'hydrogène non imposée par la stoechiométrie de la réaction
10 chimique considérée et en présence de quantités limitées d'un gaz rare, de manière que la concentration de départ des corps réagissants, c'est-à-dire avec une réaction non encore terminée et à l'état froid, par rapport au système gazeux total (gaz de plasma et gaz réagissants) soit égale ou supérieure à 20 % en
15 volume.

L'hydrogène réagissant possible peut être introduit à tout débit au-dessous de la zone anodique où se produit la condensation de la décharge électronique de l'arc au plasma.

Les avantages de ce procédé par rapport aux procédés antérieurs sont :

- de plus grandes valeurs de conversion des corps réagissants ;
- dispersions thermiques plus faibles et, par conséquent, un plus grand rendement énergétique impliquant une plus faible
25 consommation d'énergie par kilogramme de produit obtenu ;
- production plus élevée ;
- plus faible consommation du gaz formant le plasma par quantité unitaire de produit obtenu ;
- meilleures caractéristiques granulométriques des poudres
30 ainsi produites ;
- rapport plus faible entre le gaz utilisé pour former le plasma et la puissance appliquée à l'arc ;
- plus grande longévité de la cathode, en raison du fait qu'elle est maintenue dans une atmosphère d'argon seulement.

35 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description qui va suivre.

Au dessin annexé, donné uniquement à titre d'exemple nullement limitatif, la figure unique est une coupe axiale d'un
40 appareil qui convient particulièrement pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

L'appareil r présenté ne fait pas l'objet de l'invention, car il consiste n un appareil classique à arc au plasma d'hydrogène combiné en série avec un four perfectionné, d'un type déjà connu.

5 Sur la figure, le générateur classique de plasma est représenté par la partie indiquée - A - tandis que le four à arc au plasma mentionné ci-dessus comprend l'ensemble des parties indiquées par - B - C - D -.

10 Le générateur de plasma comporte donc une section cathodique 1 munie d'un dispositif de refroidissement comprenant une cavité annulaire avec une entrée 2 et une sortie 3 pour l'eau de refroidissement ; une cathode en tungstène 4 interchangeable, enfermée dans un élément tubulaire 5 isolant de l'électricité ; une section anodique 6 avec un dispositif de refroidissement
15 par l'eau similaire à celui du compartiment cathodique ; une buse anodique 7 en cuivre interchangeable ; une chambre 8 de générateur d'arc au plasma et de soufflage avec une entrée 9 pour le gaz produisant le plasma.

Tous les éléments 1 à 9 sont enfermés entre une collerette support 10 munie d'un système de refroidissement 11 et
20 la plaque d'accouplement 12 opposée ; ces éléments sont disposés entre un disque 13 isolant de l'électricité et un anneau 14 d'accouplement et d'étanchéité, également isolant.

En pratique, l'ensemble de la partie - A - se trouve entre
25 la plaque 13 et l'anneau isolant 14. La collerette support 10 comprenant une cavité annulaire 11 pour l'eau de refroidissement forme l'élément d'accouplement avec le four et sa fonction d'anode qui, comme cela a été mentionné ci-dessus, comporte toutes les parties désignées par - B - C - D -.

30 Ce four comporte, dans la partie -B-, une buse 15 d'étranglement d'injection et de mélange de la colonne électronique de l'arc au plasma, faite en graphite et isolée électriquement. Le four est muni d'une première série de buses d'injection 16 disposées tangentiellement de manière à produire un tourbillon, et qui sont
35 branchées sur une cavité de distribution 17 ; et une seconde série de buses 18, également disposées tangentiellement et branchées sur une cavité d'alimentation 19, comme la cavité 17, pour l'introduction du gaz réactif plasmogène additionné ou non à un ou plusieurs corps réagissants.

Un cylindre de graphite 20 remplit la fonction d'un écran pour la buse 15.

La tête anodique principale, ou partie -C-, est enfermée entre deux anneaux isolants 21 et 22 et elle est supportée par une collerette de base 23 comprenant une cavité annulaire de refroidissement et deux entrées 24 et 25 pour un ou plusieurs corps réagissants. Sur la collerette 23 est fixée un tube anodique 26 en graphite avec deux trous ou canaux 27 et 28 pour l'introduction de la matière injectée, ces canaux étant respectivement branchés sur les entrées 24 et 25. Au sommet du tube anodique 26 est vissée une anode principale 29 en tungstène, munie d'une première buse d'injection 30 alimentée par le canal longitudinal d'entrée 25 et une seconde buse 31 alimentée par le canal 24. En outre, une buse 30' d'injection radiale est prévue.

Le tube anodique 26 et l'anode correspondante 29 sont enfermés entre deux manchons cylindriques 32 et 33 en métal dont le volume d'air forme une cavité cylindrique refroidie par l'eau ; le tube anodique 26 est entouré par un cylindre de graphite 34 remplissant la fonction d'écran, tandis que le volume d'air ou la cavité entre le cylindre 34 et le manchon 32 est rempli d'une matière graphitée spongieuse, isolante ou non conductrice, de noir de carbone de laine de graphite.

La référence 35 désigne l'entrée du gaz réactif produisant du plasma additionné ou non à un ou plusieurs corps réagissants dirigés vers le four.

La section d'extrémité du four, ou section -D-, consiste en un corps cylindrique 36 fermé en haut par une collerette 37 qui contient un système de refroidissement avec deux entrées 38 et 39 pour des corps réagissants ou pour les matières injectées au centre du four, et en bas par une collerette d'étanchéité 40 munie d'un dispositif de refroidissement par l'eau. Au centre du corps 36 est disposé un tube de graphite 41 avec un anneau supérieur isolant 42 en graphite, de forme telle qu'il constitue des buses servant à injecter dans le tube 41 les corps réagissants ou les matières amenées par les conduites 38 et 39.

Un cylindre de graphite 43 remplit la fonction d'écran tandis qu'une matière isolante 44 est intercalée entre la surface intérieure du corps cylindrique 36 et le cylindre 43.

L'appareil comporte enfin des connexions d'alimentation électrique, comprenant un conducteur cathodique 45, un conducteur 46 d'alimentation en courant continu, un conducteur anodique 47, un commutateur auxiliaire 48, un conducteur 49 d'anode pilote
5 auxiliaire et un enroulement 50 de champ électromagnétique.

Une condition de résistance et de rendement particuliers de ce four est obtenue quand les gaz qui sont introduits dans le plasma par la buse d'étranglement 15 subissent une forte rotation, et/ou quand la dernière partie de la colonne d'arc au plasma
10 est déformée radialement ou vrillée.

Une autre condition favorable est obtenue par la rotation de l'arc au plasma par rapport à la surface du tube anodique 26 sur lequel la décharge est condensée ; cette rotation peut être obtenue par l'application d'un champ magnétique. Ce champ magné-
15 tique peut être développé de la même manière que selon la technique antérieure, ou produit automatiquement par le courant anodique lui-même dans l'enroulement 50.

Ce four représente un dispositif à arc au plasma dans lequel un tube avec une fonction anodique 26 est utilisé dans des
20 conditions d'isolement.

Le tube 26 avec une fonction anodique supporte une anode 29 sur la buse de laquelle l'arc au plasma se condense électro-
niquement.

Le procédé selon l'invention consiste essentiellement à pro-
25 duire, en amont de l'anode 29 qui n'est pas refroidie et qui peut être faite en tungstène ou en graphite, une masse fluiddynamique réactive chimiquement avec une teneur thermique élevée et une forte concentration en substances réagissantes.

Cette masse est obtenue en injectant dans le plasma de gaz
30 rare (argon) un ou plusieurs corps réagissants consistant en un ou plusieurs halogénures de métal ou de métalloïde. Le plasma au gaz rare est produit initialement par un générateur classique de plasma constitué par les éléments désignés par 1 à 9 dans la section -A- de la figure.

35 La masse fluiddynamique réactive chimiquement est produite par l'injection précitée, qui est effectuée et conduite par la section -B- qui comprend la buse 15 d'étranglement, d'injection et de mélange ; la section -B- remplit la triple fonction d'étrangler l'arc au plasma dans la buse 15, d'injecter

dans celui-ci par les buses 16 et 18 d'injection tangentielle un ou plusieurs corps réagissants consistant de préférence en des halogénures de métaux ou de métalloïdes, et de leur imprimer un effet de mélange par tourbillon, grâce au mouvement de tourbillon imprimé aux corps réagissants par l'injection tangentielle par les buses 16 et 18.

L'injection du premier type de corps réagissants, particulièrement les halogénures, permet, entre autres, d'exciter l'arc au plasma avec une plus grande valeur d'absorption de tension.

En fait, il est connu que le plasma d'argon, pour une intensité donnée du courant électrique, produit une faible chute de tension avec la limitation qui en résulte de la valeur de la puissance électrique engagée dans l'arc. Par conséquent, la masse fluïdo-dynamique ainsi formée et excitée possède une teneur thermique élevée et une forte concentration des substances réagissantes après l'échange élevé d'impacts se produisant entre la colonne d'électrons de l'arc et les substances chimiques qui y sont injectées. En même temps, le gaz rare, de préférence de l'argon, guide et stabilise l'arc au plasma lui-même.

A l'intérieur de la buse de l'anode principale 29, les électrons du courant d'arc, disposés à l'intérieur de la masse fluïdo-dynamique réagissant chimiquement, se condensent eux-mêmes en fermant le circuit d'alimentation de l'arc au plasma. Dans la partie inférieure de l'anode 29, par la buse 30 d'injection radiale et par les buses inclinées 30 et 31, un ou plusieurs corps réagissants du second type, par exemple CH_4 , H_2 , NH_3 , etc., peuvent être injectés, comme l'impose la stoechiométrie de la réaction principale, afin de la distinguer d'autres réactions qui peuvent s'y superposer.

Sur la masse fluïdo-dynamique privée des électrons du courant électrique qui ont été absorbés par la condensation d'anode, les corps réagissants du second type, grâce à la forte teneur thermique et à la concentration élevée des substances chimiques activées, trouvent des conditions de réaction, en ce qui concerne les aspects thermodynamiques ainsi que les aspects cinématiques.

Les buses 30 et 31 sont utilisées pour injecter, comme cela a été mentionné ci-dessus, le second type de corps réagissants, par exemple H_2 , NH_3 , etc., dont le préchauffage dans les canaux

d'entrée 27 et 28 du tube d'anode 26 est avantageux pour la réaction chimique qu'il y a lieu d'obtenir.

Au contraire, la buse radiale 30' est utilisée lorsqu'un ou plusieurs corps réagissants du second type, par exemple CH_4 , C_2H_2 , $\text{Ni}(\text{CO})_4$, etc., n'imposent qu'un léger préchauffage, afin d'éviter que ces corps ne se décomposent avant d'entrer en contact, et par conséquent en réaction, avec la masse fluïdo-dynamique réactive chimiquement.

Bien entendu, l'anode principale 29 peut avoir des formes différentes et peut être faite en graphite et/ou en tungstène, bien que le graphite soit la matière préférable.

Par ailleurs, le procédé décrit ci-dessus se caractérise, en plus de l'absence de l'hydrogène qui n'est pas imposée par la stoechiométrie de la réaction chimique considérée, par une quantité limitée de gaz rares par rapport à la quantité des corps réagissants, de sorte que la concentration initiale de ces derniers, considérée à l'état de réaction encore incomplète et à froid, est d'au moins 20 % en volume par rapport au système gazeux total, à savoir le gaz du plasma avec les corps réagissants du premier type et les corps réagissants du second type.

Si la réaction principale nécessite de l'hydrogène comme corps réagissant, ce dernier est injecté de toute manière au-dessous de la zone anodique, où se produit la condensation de la décharge électronique de l'arc au plasma.

Le procédé selon l'invention offre le grand avantage d'une plus forte concentration des corps réagissants, plus de 20 % en volume, par rapport au système gazeux total, à savoir le gaz du plasma, les corps réagissants du premier type et les corps réagissants du second type.

L'excitation de l'arc au plasma de gaz rare peut aussi être obtenue en injectant dans le plasma un ou plusieurs corps réagissants du second type, par exemple CH_4 , C_2H_2 , NH_3 , etc., mais la masse fluïdo-dynamique ainsi obtenue présente un plus faible pouvoir de réaction chimique, avec d'autres inconvénients comme par exemple un bouchage facile des buses de l'anode principale.

Par conséquent, l'excitation de l'arc au plasma de gaz rare se fait de préférence en y injectant un ou plusieurs corps réagissants du premier type, ou des halogénures d'un ou plusieurs métaux t/ou d'un ou plusieurs métalloïdes.

D préférence , le procédé selon l'invention est mis en oeuvre en utilisant un support anodique 26 tubulaire en graphite et une anode principale 29 également en graphite munie de buses d'injection 30' et/ou 30 et 31.

- 5 Les buses d'injection permettent d'introduire, avec les corps réagissants gazeux ou vaporisables, une ou plusieurs substances solides en poudre fine, afin d'atteindre l'un des deux

D préférence, le procédé selon l'invention est mis en oeuvre en utilisant un support anodique 26 tubulaire en graphite et une anode principale 29 également en graphite munie de buses d'injection 30' et/ou 30 et 31.

5 Les buses d'injection permettent d'introduire, avec les corps réagissants gazeux ou vaporisables, une ou plusieurs substances solides en poudre fine, afin d'atteindre l'un des deux buts qui sont spécifiés ci-après.

Le premier de ces buts consiste à utiliser la poudre injectée comme un agent de nucléation et germes d'accroissement pour obtenir par exemple des poudres de plus grande dimension granulaire. Dans ce cas, la poudre injectée est chimiquement identique à la poudre produite par la réaction principale. Cette technique offre la possibilité de déterminer la granulométrie des poudres, par exemple de carbures ou de nitrures de métaux comme TiC , Si_3N_4 , B, etc.

Le second but consiste à utiliser la poudre injectée comme un agent de dispersion par rapport à la poudre produite par la réaction principale. Dans ce cas, la ou les poudres injectées sont chimiquement différentes de celles produites par la réaction principale. Il est ainsi possible d'obtenir des compositions de cermets dans lesquelles une phase diffère d'une seconde phase, par exemple $TiC-Ni$.

Evidemment, d'autres séries d'injecteurs 30', 30 et 31 peuvent être placés à une hauteur intermédiaire du tube anodique 26 dans le cas où cela est imposé par le type de poudre injectée.

En outre, le procédé selon l'invention permet d'utiliser la poudre produite par la réaction chimique principale avec la fonction de noyau de germination et de croissance de la matière composite, si cette poudre est soumise à une réaction suivante.

Cette réaction suivante peut être développée par une réaction chimique et/ou physique d'un ou plusieurs corps réagissants introduits dans une zone du four situées au-dessous de celle où la réaction principale se produit.

Les corps réagissants nécessaires pour la réaction suivante sont introduits, seuls ou en mélange, par les conduites 38 et 39 communiquant respectivement avec les buses d'injection disposées d'une manière appropriée dans l'anneau de graphite 42.

Le procédé selon l'invention convient particulièrement pour des réactions endothermiques à haute température, par exemple celles associées avec la fabrication de :

- les carbures céramiques, par exemple : TiC , SiC , Cr_3C_2 ,
5 B_4C , TaC , WC , MoC , NbC , etc. ;
- les carbures céramiques mélangés par exemple : WC-MoC ,
 WC-TaC , WC-TaC-MoC , etc. ;
- les nitrures céramiques, par exemple : Si_3N_4 , TiN , etc. ;
- les borures métalliques, par exemple : TiB_2 , ZrB , CrB ,
10 etc. ;
- des métaux, par exemple : B , Ni , Mo , Cr , Ti , Si , etc. ;
- des chlorures métalliques, par exemple : TiCl_3 par réduction partielle de TiCl_4 ;
- des produits intermétalliques par exemple : Si-Mo ;
15 - des cermets, par exemple : métaux-carbures-céramiques ;
- des produits composites, par exemple : Si_3N_4 - nickel ;
- des produits organiques, par exemple de l'acétylène ;
- des produits inorganiques, par exemple de l'acide cyanhydrique.

20 Les produits qui peuvent être obtenus selon ce procédé, même à l'état de poudres d'une grosseur inférieure au micron, ne sont pas pyrophoriques.

Six exemples seront donnés ci-après, à titre non limitatif, à savoir le premier selon la technique antérieure, et le
25 second déjà décrit par ailleurs à propos d'un four avec une fonction anodique.

Exemple 1 :

Cet exemple concerne la préparation de TiC à partir de TiCl_4 et CH_4 dans un plasma d'hydrogène selon le procédé et
30 l'équipement connus et, plus précisément, dans l'appareil représenté par la partie -A- du dessin, dans lequel deux buses sont prévues pour l'injection des corps réagissants, une dans la buse anodique 7 et l'une radialement au-dessous de l'anode 7. Cet exemple a été considéré sur deux essais dont les conditions
35 opérationnelles étaient les suivantes :

Dans le premier cas :

Intensité du courant électrique
Puissance électrique totale

115 ampères
11,5 kW

	Tension d'arc	100 volts
	Vitesse d'introduction du gaz d'arc (hydrogène)	1 500 Nl/h
	Température du plasma à la sortie de l'anode 7	3 300°C
5	Distance entre l'injecteur et l'avant de l'anode 7	1,5 cm
	Mélange gazeux introduit dans l'injecteur de l'anode 7 :	
	TiCl ₄	0,36 kg/h (égal à 42,5 Nl/h)
10	CH ₄	84,0 Nl/h (égal à 0,06 kg/h)
	Rapport moléculaire $\frac{\text{TiCl}_4}{\text{CH}_4}$	≈ 0,50
	Produit obtenu - TiC	0,102 kg/h
15	Conversion théorique par rapport à TiCl ₄	89,6 %
	Conversion théorique par rapport à CH ₄	45,5 %
	Concentration des corps réagissants (TiCl ₄ + CH ₄) dans le plasma injecté (H ₂ + TiCl ₄ + CH ₄) :	
20	$\frac{42,5 + 84}{42,5 + 84 + 1500} \cdot 100 =$	7,8% en volume
	Consommation d'énergie (kWh) par kg de TiC	112,8 kWh/kg
	Dans le second cas :	
	Puissance totale	45 kW
25	Alimentation du gaz (hydrogène)	11 760 Nl/h
	Corps réagissants injectés :	
	TiCl ₄	8,64 kg/h (égal à 1020 Nl/h)
	CH ₄	1020 Nl/h (égal à 0,728 kg/h)
30	Rapport moléculaire $\frac{\text{TiCl}_4}{\text{CH}_4}$	1,0
	Concentration des corps réagissants (TiCl ₄ + CH ₄) dans le plasma injecté (H ₂ + TiCl ₄ + CH ₄) :	
35	$\frac{1020 + 1020}{1020 + 1020 + 11760} \cdot 100 =$	14,8% en volume

Conversion théorique (par rapport à :

TiCl_4 et CH_4)

51 %

Rendement horaire en TiC

1,39 kg/h

Consommation d'énergie (kWh) par kg de TiC

32,3 kWh/kg

Nl = litres dans les conditions normales.

5 Exemple 2 :

Il concerne la préparation de TiC à partir de TiCl_4 et CH_4 injectés dans un plasma d'hydrogène (83,5 % en volume avec 16,5 % en volume d'argon) en utilisant l'équipement de la demande antérieure précitée.

Dans ce cas, une anode préparée de la manière suivante a
10 été utilisée. Un noyau cylindrique en graphite avec deux diamètres et deux hauteurs ($\phi = 18$ et $h = 56$ mm ; $\phi = 12$, $h = 7$ mm), a été recouvert selon un procédé de pulvérisation de plasma avec une couche de tungstène dont la surface externe a été meulée à $\phi = 22$ mm sur toute la hauteur. Le noyau de graphite a été per-
15 cé à $\phi = 15$ mm sur une hauteur de $h = 56$ mm et à $\phi = 9$ mm pour $h = 7$ mm. Ceci a permis d'obtenir une anode principale du type composite consistant en du tungstène recouvert complètement par une couche de graphite d'une épaisseur de 1,5 mm.

Cette anode a été vissée et bloquée sur un support de gra-
20 phite 26 ; ce dernier était de forme plate avec une épaisseur minimale de 7 mm et un diamètre de 20 mm, en transférant sur ce support les trous d'injection 30 et 31 de la position initiale à la partie inférieure de l'anode principale 29. Les nouveaux trous 30, 31 dans leur nouvelle position par rapport
25 à la figure faisaient un angle de 45° par rapport à l'axe du four en communiquant avec les entrées 24, 25 par les canaux 27, 28.

La bobine 50 est d'un type courant, excitée par un courant alternatif et dont le nombre de spires est tel qu'elle développe
30 un champ magnétique de 1000 gauss.

La connexion avec le pôle positif du générateur 46 de courant électrique a été établie en fermant le commutateur 48 et en déconnectant le conducteur 47 de la collerette 37.

La tête de l'anode principale 29 a été placée à une dis-
35 tance d'environ 25 mm de l'avant de la buse d'anode auxiliaire ou pilote 7, l'étrangleur-mélangeur 15 étant fait de graphite avec un diamètre minimal $\phi = 10$ mm et la pièce d'extrémité cylindrique formant écran étant disposée de manière à couvrir en-

viron les trois-quarts de la hauteur de l'anode principale 29.

Il en résulte une base du corps du four avec un tube intérieur 41 de graphite et avec un diamètre interne de 50 mm et une hauteur de 500 mm.

- 5 Ceci est suivi par un filtre du type à tissu résistant à la chaleur et par une installation de précipitation d'acide chlorhydrique pour les gaz en solution alcaline. Les conditions opérationnelles étaient les suivantes dans ce cas :

10	Intensité totale du courant (à l'arc principal et à l'arc pilote)	95 ampères
	Intensité du courant à l'arc pilote dans le circuit résistant	10 ampères
	Tension d'arc	158 volts
	Capacité totale nominale (puissance totale)	15 kW
	Vitesse d'alimentation en gaz d'arc :	
15	Argon introduit par l'entrée de la tête classique	1 300 Nl/h
	Hydrogène introduit par l'entrée 17	6 600 Nl/h

- 20 L'alimentation en hydrogène a été faite par la cavité de distribution 17 et la série d'injecteurs 16 qui ont été disposés tangentiellement de manière à produire un tourbillonnement de l'hydrogène.

Alimentation en corps réagissants :

	TiCl ₄ par l'entrée 25	1,587 kg/h
	CH ₄ par l'entrée 24	178 Nl/h
25	Rapport moléculaire $\frac{\text{TiCl}_4}{\text{CH}_4} =$	1,0
	Rendement horaire en TiC	0,472 kg/h
	Conversion théorique par rapport à TiCl ₄ et CH ₄	98,8 %
	Consommation d'énergie (kWh) par kg de TiC	31,8 kWh/kg
30	Concentration des corps réagissants : (TiCl ₄ + CH ₄) dans le plasma injecté (A + H ₂ + TiCl ₄ + CH ₄) :	
	$\frac{178 + 178}{178 + 178 + 1300 + 6600} \cdot 100 =$	4,3 %

- 35 L'essai a duré 2 heures et 55 minutes à partir de l'allumage de l'arc au plasma. Les corps réagissants ont été injectés

dans le four après une période de 30 minutes, destinée au pré-chauffage du four par l'arc au plasma en action.

Dans les dernières 35 minutes, l'alimentation en corps réagissants a été interrompue et, par conséquent, la durée de la réaction entre les corps réagissants injectés a été d'1 heure et 50 minutes. A la fin de l'essai, les électrodes ont été contrôlées. La cathode était parfaitement conservée. L'anode principale avait perdu environ 80 % en poids sur l'épaisseur de graphite de 1,5 mm utilisée comme revêtement intérieur de l'anode en tungstène. Seule la partie inférieure où l'anode 29 est bloquée sur le support en graphite 26 avait conservé le revêtement initial en graphite de 1,5 mm.

La forte irradiation causée par la condensation électronique de l'arc au plasma en présence d'hydrogène atomique et ionique doit être doublement considérée comme provoquant la corrosion chimique du graphite avec la formation d'hydrocarbures.

En ce qui concerne le tungstène métallique de l'anode principale, il a été observé au contraire qu'il n'avait subi aucune altération et qu'il n'était pas endommagé bien qu'étant exposé à des conditions de fonctionnement particulièrement pénibles en l'absence des corps réagissants (ce qui, pour l'endothermicité de la réaction, entraîne une soustraction de chaleur non négligeable) aussi bien à la phase initiale qu'à la phase finale.

L'anode auxiliaire ou pilote 7 était parfaitement conservée.

Aucun phénomène de corrosion n'a été observé en ce qui concerne les parties en graphite concernées et correspondant aux éléments 26, 42 et 41.

Le TiC ainsi obtenu a été examiné aux rayons X et cette analyse n'a mis en évidence que les pics typiques de TiC cubique.

Exemple 3 :

Il concerne la préparation de TiC à partir de $TiCl_4$ et CH_4 dans un plasma exempt d'alimentation directe en hydrogène qui ne fait pas partie de la réaction stoechiométrique. Cette préparation est exécutée avec le même équipement que celui décrit dans l'exemple 2, dans lequel l'anode principale a été remplacée par une nouvelle anode de mêmes dimensions et de mêmes caractéristiques de constitution. Le comportement opérationnel de l'é-

quipement se caractérisait par le fait que l'entrée 18 et la série de buses 16 d'injection tangentielle recevaient du méthane au lieu de l'hydrogène, ce dernier étant complètement éliminé du processus. Au contraire, pour $TiCl_4$, le circuit d'alimentation par l'entrée 25 a été conservé inchangé.

Pour le reste, l'essai a été conduit d'une manière similaire à celle décrite en regard de l'exemple 2.

Aucun phénomène de corrosion n'a été détecté en aucune partie de l'équipement. Même le fourreau de graphite de 1,5 mm sur la paroi cylindrique intérieure de l'anode principale n'a pas été altéré, contrairement à ce qui s'était produit dans l'exemple 2.

Ceci montre que, en l'absence d'hydrogène et en utilisant comme gaz non réagissant (dans le cas de la réaction de préparation de TiC) un gaz rare comme l'argon, il apparaît que les électrodes, y compris l'anode principale 29, sont parfaitement conservées, bien que la quantité de gaz rare utilisée pour l'arc au plasma soit exceptionnellement faible, (à savoir $0,087 Nm^3/kWh$).

Le TiC ainsi obtenu a été examiné aux rayons X et cet essai n'a mis en évidence que les pics typiques de TiC cubique seul.

Exemple 4 :

Des essais thermo-gravimétriques ont été exécutés dans des fours classiques du type Tamman sur le TiC obtenu dans les exemples 2 et 3 ainsi que sur le produit obtenu par la méthode carbo-thermique ($TiO_2 + 2C \rightarrow TiC + CO$) afin d'examiner le degré de résistance à l'oxydation thermique et la mettre en relation avec le procédé de préparation adopté.

Les résultats obtenus sont indiqués sur le tableau 1. Ils mettent en évidence que la poudre de TiC, de grosseur inférieure au micron, préparée avec le procédé au plasma en l'absence d'hydrogène, et avec le réacteur décrit, présente une résistance remarquable, égale à celle du produit brut obtenu selon le procédé carbothermique, et une résistance beaucoup plus élevée que celle de la poudre de même grosseur obtenue avec le procédé au plasma dans l'hydrogène.

Etant donné qu'il est très important d'obtenir un produit avec une granulométrie très fine et également que ce produit présente une bonne résistance à l'oxydation thermique, il est

clair que le produit obtenu selon le procédé au plasma sans hydrogène constitue une innovation intéressante par rapport à la technique antérieure.

Exemple 5 :

5 Il concerne la préparation de TiC à partir de TiCl_4 et CH_4 dans un plasma exempt de toutes sortes d'alimentations directes en hydrogène ne faisant pas partie de la stoechiométrie de la réaction. Cette préparation a été exécutée avec le même équipement que celui décrit dans l'exemple 2. Dans l'exemple présent,
10 la seule variante consiste à inverser les entrées de TiCl_4 et de CH_4 .

Plus particulièrement, TiCl_4 a été introduit par la cavité de distribution 17 et la série des injecteurs tangentiels 16, de manière à imprimer un mouvement de tourbillon dans la zone
15 d'émission du plasma d'argon.

Le CH_4 a été introduit par l'entrée 25, le canal 27 et la buse 30, disposés comme dans l'exemple 2. De même que le produit de l'exemple 3, le TiC obtenu s'avère pur à l'examen aux rayons X, tout en présentant une granulométrie inférieure au micron.

20 Exemple 6 :

Il concerne la préparation de TiC à partir de TiCl_4 et CH_4 dans un plasma exempt de toute alimentation directe en hydrogène ne faisant pas partie de la stoechiométrie de la réaction. Cette préparation a été exécutée avec l'équipement décrit en regard
25 du dessin annexé.

Cet équipement diffère de celui utilisé dans les exemples 2, 3, 4 et 5 en ce qu'une anode sur un support tubulaire d'une hauteur de 370 mm, comme le montre la figure, est montée à la place de l'anode 29 et du support 26 en graphite.

30 Le TiCl_4 a été introduit par la cavité de distribution 17 et par la série des injecteurs tangentiels 16 de manière à imprimer un mouvement de tourbillon dans la zone d'entrée dans le plasma d'argon.

Le CH_4 a été introduit par le tube 30' d'injection radial
35 disposé perpendiculairement à l'axe du four.

Le TiC, obtenu dans une granulométrie inférieure au micron, s'est avéré pur à l'examen aux rayons X, comme le produit obtenu dans l'exemple 3.

Les conditions opérationnelles dans ce cas étaient les suivantes :

	Intensité totale du courant (à l'arc principal et à l'arc pilote)	121 ampères
5	Intensité du courant à l'arc pilote dans le circuit 49	10 ampères
	Tension d'arc	170 volts
	Capacité totale nominale (puissance totale)	20,5 kW
	Vitesse d'alimentation du gaz d'arc :	
	Argon par l'entrée 9 de la tête classique	1 000 Nl/h
10	TiCl ₄ introduit par l'entrée 17	8,33 Nl/h
	CH ₄ introduit par l'entrée 30'	0,985 Nl/h
	Rapport moléculaire $\frac{\text{TiCl}_4}{\text{CH}_4}$	1,0
	Production horaire de TiC :	2,5 kg/h
15	Conversion théorique par rapport à l'alimentation en TiCl ₄ et CH ₄	95 %
	Consommation d'énergie en kWh par kg de TiC	8,2 kWh/kg
	Concentration des corps réagissants (TiCl ₄ + CH ₄) dans le plasma injecté	
20	(A + TiCl ₄ + CH ₄)	
	$\frac{0,985 + 0,985}{0,985 + 0,985 + 1,0} \cdot 100 =$	66,6% en volume
	Consommation d'argon (Nm ³) par kg de TiC	0,4 Nm ³ /kg

- 25 Après une période de fonctionnement ininterrompue de 1,5 heure, il s'est avéré que ni les électrodes, ni d'autres parties du four n'avaient souffert de corrosion ou dommages de toute autre nature.

30 Les paramètres opérationnels principaux et les résultats obtenus dans les exemples 1, 2, 3, 5 et 6 ont été résumés dans le tableau 2 ci-après, en montrant les avantages pouvant être obtenus avec le procédé selon l'invention, en l'absence d'hydrogène, comparativement aux résultats obtenus avec les procédés antérieurs, comme décrits dans les exemples 1 et 2.

- 35 Il est possible d'obtenir des rendements élevés comparativement avec les deux corps réagissants, en plus de l'avantage

d'une plus faible consommation de gaz pour la formation du plasma et une faible consommation d'énergie par kg de produit obtenu.

En outre, l'utilisation commode de graphite comme matière d'anode principale élimine le risque de phénomènes de corrosion chimique.

En outre, les poudres produites présentent souvent de meilleures caractéristiques de résistance à l'oxydation, tout au moins en ce qui concerne le carbure de titane.

Par ailleurs, le procédé selon l'invention peut être utilisé pour préparer d'autres produits faisant intervenir des réactions utilisant des halogénures de métaux ou de métalloïdes.

En fait, ces halogénures, lorsqu'ils sont injectés dans le plasma de gaz rare, qui est introduit à des taux limités, produisent très commodément des masses fluïdo-dynamiques réactives avec une haute teneur thermique et une forte concentration de substances réagissantes qui, lorsqu'elles sont à leur tour injectées avec d'autres substances réagissantes, confèrent à la réaction les meilleures conditions pour son évolution dans la direction voulue.

Enfin, le procédé selon l'invention permet de préparer d'autres produits céramiques et non céramiques ainsi que des produits métalliques et métallo-céramiques.

d'une plus faible consommation de gaz pour la formation du plasma et une faible consommation d'énergie par kg de produit obtenu.

En outre, l'utilisation commode de graphite comme matière d'anode principale élimine le risque de phénomènes de corrosion chimique.

En outre, les poudres produites présentent souvent de meilleures caractéristiques de résistance à l'oxydation, tout au moins en ce qui concerne le carbure de titane.

Par ailleurs, le procédé selon l'invention peut être utilisé pour préparer d'autres produits faisant intervenir des réactions utilisant des halogénures de métaux ou de métalloïdes.

En fait, ces halogénures, lorsqu'ils sont injectés dans le plasma de gaz rare, qui est introduit à des taux limités, produisent très commodément des masses fluïdo-dynamiques réactives avec une haute teneur thermique et une forte concentration de substances réagissantes qui, lorsqu'elles sont à leur tour injectées avec d'autres substances réagissantes, confèrent à la réaction les meilleures conditions pour son évolution dans la direction voulue.

Enfin, le procédé selon l'invention permet de préparer d'autres produits céramiques et non céramiques ainsi que des produits métalliques et métallo-céramiques.

TABLEAU 1

Oxydation de TiC dans un courant d'oxygène

5	Type de produit	Granulométrie	Début d'oxy- dation	Fin d'oxy- dation	Augmenta- tion en % en poids
	TiC (procédé carbo-ther- mique)	$> 1/\mu$	400°C	910°C	33,2
	TiC (procédé au plasma d'argon- hydrogène)	$\sim 0,12/\mu$	300°C	470°C	29,5
	TiC (procédé au plasma d'argon)	$\sim 0,03/\mu$	390°C	900°C	15,5
10	Augmentation théorique % = 33,2				

TABEAU 2
Paramètres principaux du procédé

Exemple n°	1	2	3	5	6
Type de réacteur	Classique avec anode refroidie	Selon le procédé de la demande antérieure	Selon le procédé de la demande antérieure	Selon le procédé de la demande antérieure	Selon le procédé de la demande antérieure
Bobine de champ magnétique	Absente	De type courant	De type courant	De type courant	De type courant
Capacité dans l'arc au plasma (kW)	45	15	15	15	20,5
Matière de l'anode	Cu (refroidi)	W (revêtement de graphite)	W (revêtement de graphite)	W (revêtement de graphite)	Graphite
Concentration des corps réagissants dans le plasma injecté % en volume	14,8	4,3	21,5	21,5	66,5
Rapport molaire $\frac{\text{TiCl}_4}{\text{OH}_4} \%$	1	1	1	1	1
Rendement en TiO par rapport au TiCl ₄ en %	51	98,8	-	-	95

TABLEAU 2 (suite)

Exemple n°	1	2	3	5	6
Rendement en TiC par rapport à CH ₄ , en %	51	98,8	-	-	95
Débit horaire de TiC en kg/h	1,39	0,472	-	-	2,5
Consommation d'énergie par unité de produit en kWh/kg de TiC	32,3	31,8	-	-	8,2
Consommation d'hydrogène (comme gaz de formation de plasma) par unité de produit en Nm ³ /kg de TiC	8,45	14,00	0	0	0
Consommation d'argon (comme gaz de formation de plasma) par unité de produit : Nm ³ /kg de TiC	0	2,75	-	-	0,4
Gaz utilisé pour la formation du plasma	100 % H ₂	16,55 % A 83,5 % H ₂	100 % A	100 % A	100 % A

TABLEAU 2 (suite)

Exemple n°	1	2	3	5	6
Rapport $\frac{NI}{h}$ en- tre le gaz uti- lisé pour la formation du plasma et la puissance appli- quée à l'arc	262	527	87	87	48,6
Possibilité d'uti- liser une anode en graphite	aucune	aucune	concrète	concrète	concrète
Résistance d'une anode en gra- phite	impossible	très mauvaise	excellente	excellente	excellente

REVENDEICATIONS

1 - Procédé à l'arc au plasma pour la production de poudres de différents produits chimiques à partir de réactions endothermiques, caractérisé en ce qu'il consiste à exécuter, dans un four avec une fonction anodique sans refroidissement dissipateur, des opérations consistant à former une masse fluo-
5 dynamique chimiquement réactive avec une haute teneur thermique et une forte concentration en substances réactives, par injection dans la colonne électronique de l'arc au plasma d'un gaz rare, d'au moins un corps réagissant choisi parmi les halogénures de
10 métaux et de métalloïdes qui sont injectés avec un effet de mélange par une buse d'étranglement d'injection et de mélange, isolée électriquement; à provoquer la condensation électronique de ladite masse à l'intérieur d'une anode à buse principale sans dispositif de refroidissement dissipateur; et, enfin, à injecter dans
15 ladite masse, condensée électriquement, le reste desdits corps réagissants et qui sont nécessaires pour réaliser la réaction chimique considérée comme principale.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le volume global des corps réagissants est égal ou supérieur
20 à 20 % du volume aéroforme total formé par le volume total des corps réagissants additionnés correctement au volume de gaz rare qui pilote et stabilise l'arc au plasma lui-même.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la condensation électronique de ladite masse se produit
25 à l'intérieur d'une anode principale en forme de buse sans refroidissement dissipateur forcé, ladite anode en forme de buse pouvant être en tungstène ou en graphite.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la condensation électronique de la-
30 dite masse est effectuée dans une anode principale en forme de buse réalisée de préférence en graphite.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, dans l'injection finale d'un ou plu-
sieurs corps réagissants dans ladite masse fluo-dynamique déjà
35 condensée électriquement à l'intérieur de l'anode principale en forme de buse, on mélange à un ou plusieurs corps réagissants des poudres remplissant la fonction de noyaux de nucléa-

tion et de croissance, c'est-à-dire d'agents de dispersion, lesdites poudres étant chimiquement identiques ou différentes du produit que la réaction principale doit produire.

- 5 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la poudre produite par la réaction chimique principale est soumise, dans la fonction de noyaux de nucléation et de croissance pour une matière composite, à une réaction subséquente développée par l'interaction chimique, et/ou physique, d'un ou plusieurs corps réagissants introduits dans une zone du four située au-dessous de la zone dans laquelle la réaction principale se déroule.

- 15 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il consiste en outre à n'utiliser de l'hydrogène que comme corps réagissant de la réaction chimique, ledit hydrogène étant injecté dans la masse fluïdo-dynamique après que cette dernière se soit condensée électriquement à l'intérieur de l'anode principale en forme de buse.

